

文章编号:1673-9981(2010)04-0736-04

二氧化硅纳米粒子/聚丙烯复合材料界面相互作用研究

阮文红, 容敏智, 章明秋

(中山大学化学与化学工程学院聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要:通过动态流变学、动态力学和热行为方法,研究了纳米粒子/聚合物复合材料的界面相互作用。对纳米二氧化硅(nano-silica)进行接枝改性,制备了纳米粒子/聚丙烯(PP)复合材料。采用动态流变仪和动态力学分析仪(DMA)表征纳米复合材料的流变和粘弹特性,在2℃/h加热速率下采用示差扫描量热仪(DSC)研究复合材料的慢速熔化行为,结合复合材料力学性能测试对聚合物纳米复合材料中的界面相互作用进行分析。结果表明,聚合物纳米复合材料中的界面相互作用包括粒子-粒子间的相互作用和纳米粒子-基体间的双界面相互作用,降低复合材料中纳米粒子间的吸引力,同时增大纳米粒子与高分子基体间的相互作用,可以赋予纳米粒子流动性,在复合材料中引入新的能量散耗机制,从而对复合材料起到增韧作用。由此建立双界面调控增韧纳米复合材料的技术。

关键词:纳米粒子; 聚合物复合材料; 动态流变行为; 双界面调控

中图分类号: TQ317.3

文献标识码: A

纳米无机粒子/聚合物复合材料的研究近年来引起广泛关注。与大量的纳米复合材料力学性能的研究相比,有关聚合物纳米复合材料中界面相互作用的实验和理论研究相对还不够深入,这主要是由于纳米填料具有一般微米级填料所不具备的优异性能,所产生的增强、增韧及其它功能性变化难以用传统填充理论解释;同时对纳米复合材料中的界面特性也缺乏充分有效的表征手段。许多研究者对此予以极大关注并采用了差示扫描量热仪(DSC)、力学性能测试等^[1-2]手段进行表征,但迄今有关采用动态流变学方法进行研究的报道尚不多见。

1 实验部分

气相法二氧化硅(SiO₂),牌号 Aerosil 200, Degussa 公司产品,平均粒径 12 nm。等规聚丙烯(PP),牌号 H1500,韩国现代石油化工公司,密度 0.9 g/cm³,熔体指数 11.4 g/10 min。丙烯酸丁酯(BA)、六氟丙烯酸丁酯(HFBA)和十二氟丙烯酸庚

酯(DFHA),雪佳氟硅化学有限公司产品,均为化学纯。通过⁶⁰Co 射线辐照引发纳米粒子表面的接枝聚合反应,接枝改性后纳米粒子分别记做 SiO₂-g-PBA、SiO₂-g-PHFBA and SiO₂-g-PDFHA。将接枝改性后纳米粒子和 PP 熔融共混,制备纳米复合材料。采用高级旋转流变仪(TAARES/RFS,美国 TA 公司)测试纳米粒子的流变行为,采用动态力学分析仪(DMA 2980,美国 TA 公司)表征材料的动态力学行为,采用差示扫描量热仪(Q10,美国 TA 公司)测试复合材料的非等温熔融行为。

2 结果与讨论

图1为未改性和接枝改性纳米 SiO₂ 的红外谱图。由图1可见,在 1730 cm⁻¹, 1759 cm⁻¹ 和 1764 cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 SiO₂-g-PBA、SiO₂-g-PHFBA 和 SiO₂-g-PDFHA 的羰基吸收峰,而 875 cm⁻¹ 和 690 cm⁻¹ 处的吸收峰说明 F 原子的存在,证明相应的接枝聚合物化学键接在纳米粒子的表面。

收稿日期:2010-10-20

作者简介:阮文红(1968—),吉林吉林人,教授,博士。

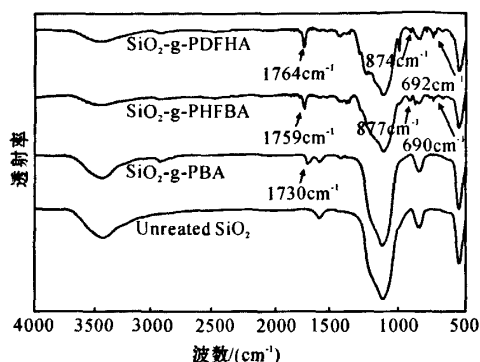


图 1 未处理和接枝改性纳米二氧化硅的红外谱图

通过记录纳米粒子在矿物油中的动态流变行为可以研究纳米粒子间的相互作用(见图 2)。选择矿物油作为分散介质是因为矿物油是一种没有氢键作用的非极性液体,因此它和粒子间的相互作用及其微弱,所测得的动态弹性模量(G')可看做仅与粒子-粒子间的相互作用有关。从图 2 可以看出接枝纳米二氧化硅在矿物油中的 G' 远低于未改性二氧化硅粒子的,证实接枝改性后纳米粒子间的相互作用降低。氟化物的引入使 G' 降低,说明氟化物使纳米粒子在应力作用下的相对滑动变得更加容易,这一点对团聚体内部的纳米粒子尤为重要。 $\text{SiO}_2\text{-g-PDFHA}$ 因含有较多 F 原子, G' 进一步降低。

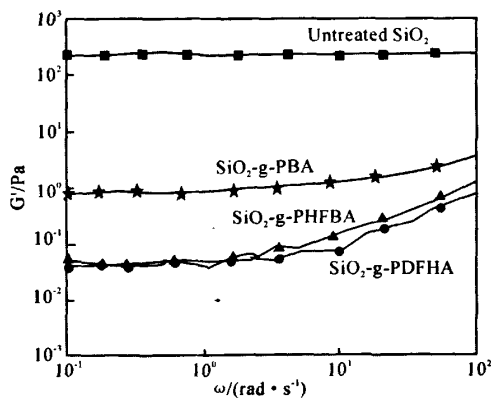


图 2 30℃下纳米二氧化硅在石蜡油中的动态弹性模量(G')对频率(ω)曲线

另一方面,表 1 给出由 DMA 结果所计算的特性参数。损耗模量下的面积(S')是一个和相间作用程度相关的一个参数, S' 越大,说明纳米粒子和基体

间的相互作用越强。由损耗模量和温度曲线计算出的界面参数 b 也反映了相间的界面结合情况, b 越大,纳米粒子和基体间的界面结合越强^[3]。从表 1 可以看出接枝改性纳米粒子填充体系的 S' 和 b 均大于未改性纳米粒子填充体系的,说明接枝聚合物分子链和基体聚合物分子链间的缠结使纳米填料和基体间的界面相互作用增强。

表 1 PP 及其纳米复合材料由 DMA 计算得到的特性参数 (25℃, 1 Hz)

样品	T_g /℃	E' /GPa	S' (MPa·min)	b 值
PP	14.35	17.848	2186	—
SiO_2/PP	18.90	19.643	2298	8.85
$\text{SiO}_2\text{-g-PBA}/\text{PP}$	17.39	21.151	2555	12.38
$\text{SiO}_2\text{-g-PHFBA}/\text{PP}$	18.62	21.339	3245	14.78
$\text{SiO}_2\text{-g-PDFHA}/\text{PP}$	20.29	22.090	2450	14.05

慢速升温可以使我们分辨出与接枝聚合物熔融和 PP 熔融相关的不同组分。使用灵敏稳定的 TA Q10 热分析仪可以得到慢速升温 (2℃/h) 下 PP 及其复合材料的熔融曲线(见图 3)。从图 3 可以看出,除了主要的 PP 熔融吸热峰外,在接枝改性纳米粒子填充体系的熔融曲线上出现了很多连续的锯齿型的峰,以 $\text{SiO}_2\text{-g-PDFHA}/\text{PP}$ 体系的锯齿尤为明显。这可能反映的是在熔融过程中团聚体内部粒子间连续相对运动的行为,进一步说明在增强纳米粒子和基体间界面作用的同时,减弱粒子-粒子间相互作用的有效性。如果只是强调建立填料和基体间的界面粘结,复合材料中的纳米粒子团聚体既不能通过破碎,也不能通过在应力作用下重排散耗能量,增韧效应就很难实现^[4]。

图 4 给出 PP 及其纳米复合材料的拉伸应力-应变曲线,可以看出当基体 PP 处于玻璃化转变温度之上时,接枝纳米粒子填充体系的应力-应变曲线下的面积远大于纯 PP (2 倍以上),说明接枝纳米粒子能够通过能量散耗对聚合物起到明显的增韧作用。当复合材料在基体的 T_g 温度之上受到拉伸应力作用时,基体聚合物和纳米粒子间强的界面结合使得聚合物分子链的运动性可以传递到纳米粒子上;同时,减弱的粒子-粒子间相互作用加速了团聚体的破碎,使更多的纳米粒子能够参与到复合材料的变形中,从而散耗更多的能量。这也进一步证实了在聚合

物纳米复合材料中,可以通过双界面调控保证纳米粒子的运动性,使其发挥增韧效应。

3 结论

实验证实无机纳米粒子/聚合物复合材料中的界面相互作用包括纳米粒子-基体间和纳米粒子-纳米粒子间双重界面相互作用。从实际应用的角度讲,保证非层状纳米粒子具有足够运动性的关键因素包括基体的高运动性,以及加强纳米粒子和聚合物基体间界面结合的同时,降低纳米粒子间的界面相互作用。对聚合物基纳米复合材料双界面调控机理研究可以指导材料结构设计和界面设计,实现纳米粒子对聚合物的增韧效用。

参考文献:

- [1] OKAMOTO M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: an overview from science to technology[J]. *Materials Science and Technology*, 2006, 22 (7): 756.
- [2] HARAGUCHI K, EBATO M, TAKEHISA T. Polymer-clay nanocomposites exhibiting abnormal necking phenomena accompanied by extremely large reversible elongations and excellent transparency[J]. *Advanced Materials*, 2006, 18: 2250.
- [3] KHAN S A, ZOELLER N J. Dynamic rheological behavior of flocculated fumed silica suspensions[J]. *Journal Rheology*, 1993, 37: 1225.
- [4] KUESENG K, JACOB K I. Natural rubber nanocomposites with SiC nanoparticles and carbon nanotubes[J]. *European Polymer Journal*, 2006, 42: 220.

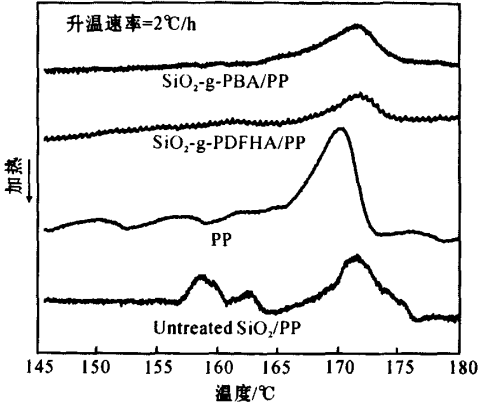


图3 在升温速率2 °C/h下测得的PP及其复合材料的熔化曲线

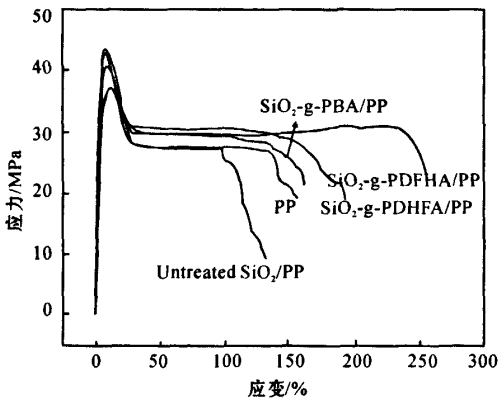


图4 25 °C下测得的PP及其复合材料的拉伸应力-应变曲线

Studies on interfacial interactions of nano-silica/polypropylene composites

RUAN Wen-hong, RONG Min-zhi, ZHANG Ming-qiu

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The present paper reports the studies on viscoelastic properties, rheological and slow melting behaviors of polymer nanocomposites and their correlations to the interfacial interactions of nanocomposites. Nanocomposites of surface treated and untreated nano-silica particles and polypropylene (PP) with different filler loading (0~10 vol %) were prepared. Their viscoelastic and rheological properties were studied by dynamic mechanical analysis (DMA), dynamic strain sweep and small amplitude oscillatory shear. Differential scanning calorimetry (DSC) was conducted at low rates of heating ($v=2$ °C/h). The results elucidate that the interfacial interactions of polymer nanocomposites include particle-particle and nanoparticle-

matrix interactions. Reduced interparticles interaction and enhanced nano-filler/matrix interaction are preferred, and the interactions in the interior of the nanoparticle agglomerates and at the nanoparticles-matrix interface can be purposely tailored. The studies on interparticle and nanoparticle-matrix interactions give insight into the mechanism of polymer reinforcement by nano-inclusions and the factors that lead to the toughening effects on polymer.

Key words: nanoparticles; polymeric nanocomposites; dynamic rheological behavior; interfacial interaction